

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 359 816**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 77 19785**

---

(54) **N-alkynyl- $\alpha$ -(phénoxy substitués)-alkylamides et leur emploi en tant qu'herbicides.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 07 C 103/365; A 01 N 9/26.**

(22) Date de dépôt ..... **28 juin 1977, à 15 h.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 8 du 24-2-1978.**

---

(71) Déposant : **STAUFFER CHEMICAL COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.**

(72) Invention de : **Francis Harry Walker et Don Robert Baker.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

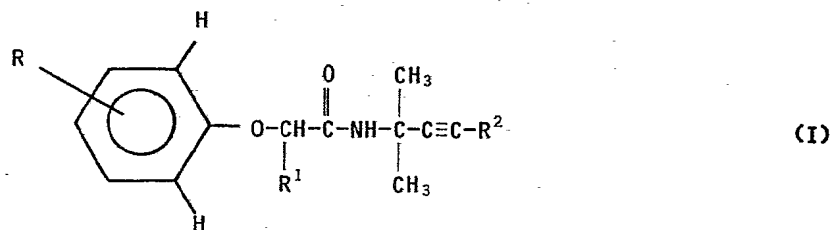
(74) Mandataire : **Marc-Roger Hirsch. Conseil en brevets d'invention.**

La présente invention a pour objet des composés nouveaux ainsi que leur emploi en tant qu'herbicides.

On sait que de nombreux amides substitués, notamment les amides N-substitués et les phénoxy amides substitués, sont susceptibles d'être employés en tant qu'insecticides, miticides, et herbicides.

Les propriétés insecticides caractéristiques de tels composés sont décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique Nos. 2 426 685, 2 484 295 et 2 484 296. Les propriétés herbicides de tels composés sont décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amériques Nos. 3 557 209, 3 272 844, 3 439 018, et 3 564 607 et dans le brevet belge No. 739 714.

La présente invention a plus particulièrement pour objet une classe nouvelle d'amides acétyléniques substitués et se rapporte à leur emploi en tant qu'herbicides. Plus particulièrement, l'invention se rapporte aux N-alkynyl- $\alpha$ -(phénoxy substitués)-alkylamides présentant la formule:



dans laquelle:

R est un groupe trifluorométhyle, diméthyle, chloro ou dichloro,

R¹ est un radical méthyle ou éthyle, et

R² est un radical méthyle ou éthyle.

De préférence:

R est un radical 3,5-diméthyle ou un groupe 3,5-dichloro,

R¹ est un radical éthyle, et

R² est un radical méthyle.

Les composés selon la présente invention, ainsi qu'il apparaîtra de l'enseignement de la présente description, peuvent être utilisés aussi bien en tant qu'herbicides de pré-émergence qu'en tant qu'herbicides de post-émergence, à l'encontre d'une large variété de plantes.

On entend dans la présente description:

— par "herbicides", tout composé qui permet de contrôler, maîtriser ou modifier la croissance des plantes;

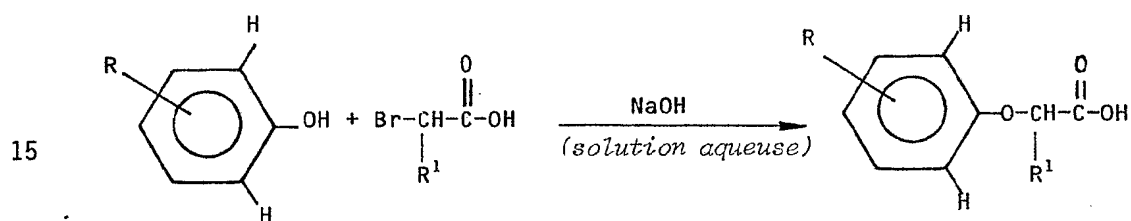
— par "quantité efficace du point de vue herbicide", une quantité de composé suffisante pour entraîner un effet modificateur sur la croissance des plantes;

— par "effet modificateur", on entend des modifications du développement naturel tel que, par exemple, la destruction, le retard, la défoliation, la dessiccation, le tillage, la stimulation, la combustion, le nanisme, et similaires;

- 5 — par "plants ou plantes", on entend aussi bien les graines germées, les semis émergents que les végétations établies, ainsi que les racines et parties situées au-dessus du sol.

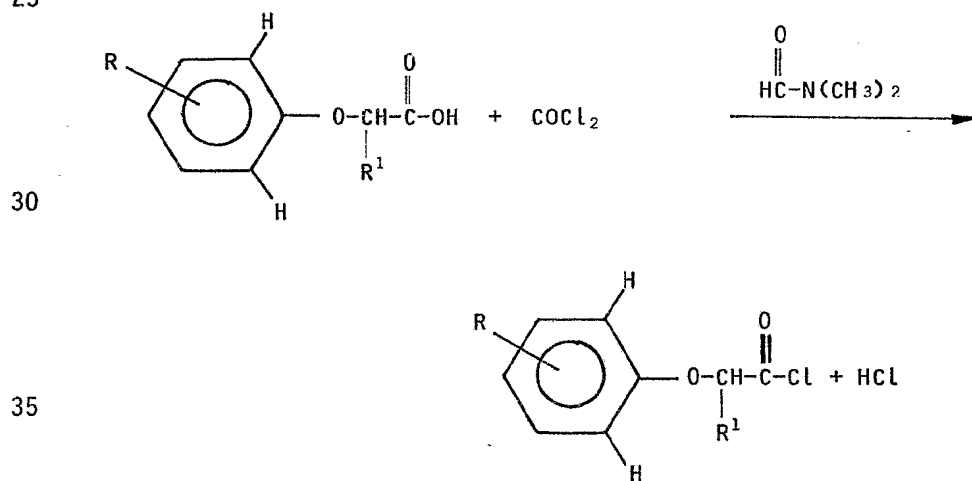
Les composés selon la présente invention sont préparés par réaction selon le schéma réactionnel suivant:

10 • Réaction No. 1:



On ajoute à du phénol une proportion molaire légèrement supérieure de l'acide R<sup>1</sup>-bromo-alcanoïque, et l'ensemble est versé dans une proportion molaire légèrement supérieure de NaOH à 50% dans une solution aqueuse. Le produit acide résultant est alors lavé à l'aide de solvants convenables, puis séparé de la phase organique.

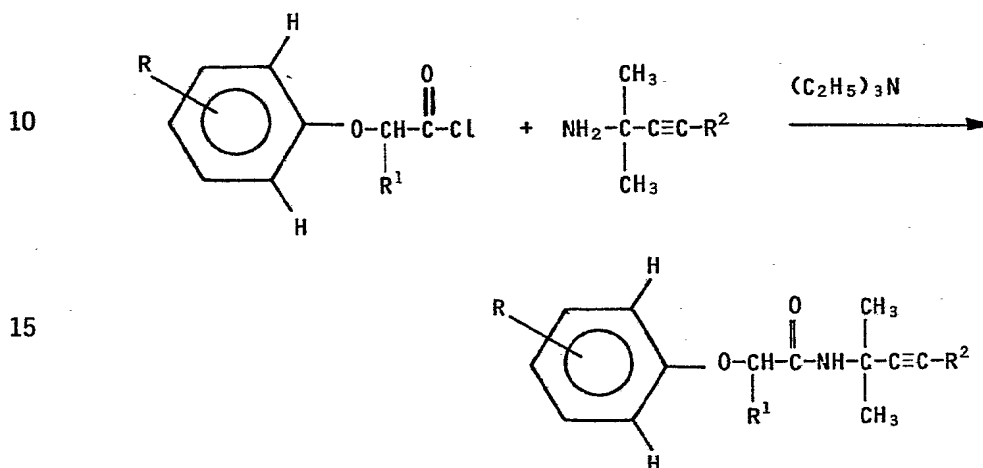
25 • Reaction No. 2:



Un léger excès molaire de phosgène par rapport à l'acide est versé dans une solution formée d'un solvant convenable, de l'acide, et d'une petite quantité de diméthyl formamide. L'excès de phosgène et d'acide chlorhydrique est éliminé et le solvant est évaporé. On obtient ainsi le chlorure d'acide.

5 Du chlorure de thionyle peut être utilisé à la place de phosgène.

• Réaction No. 3:



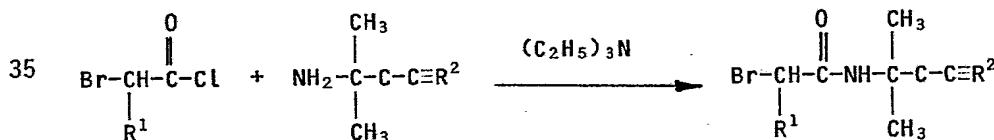
20 Cette réaction nécessite la présence d'une amine acétylénique qui est préparée par réaction de diméthylpropargylamine sur le sodamide, suivie d'une réaction avec un bromure ou iodure d'alkyle.

Le chlorure d'acide obtenu précédemment est alors ajouté à une solution contenant cette amine acétylénique et la triéthylamine, maintenue à une température de l'ordre de 10 à 15°C.

25 Selon un autre mode de réalisation, la réaction entre le chlorure d'acide et l'amine acétylénique peut être effectuée en présence de soude caustique en solution aqueuse et de toluène. Après plusieurs lavages, le produit est séparé de la phase organique.

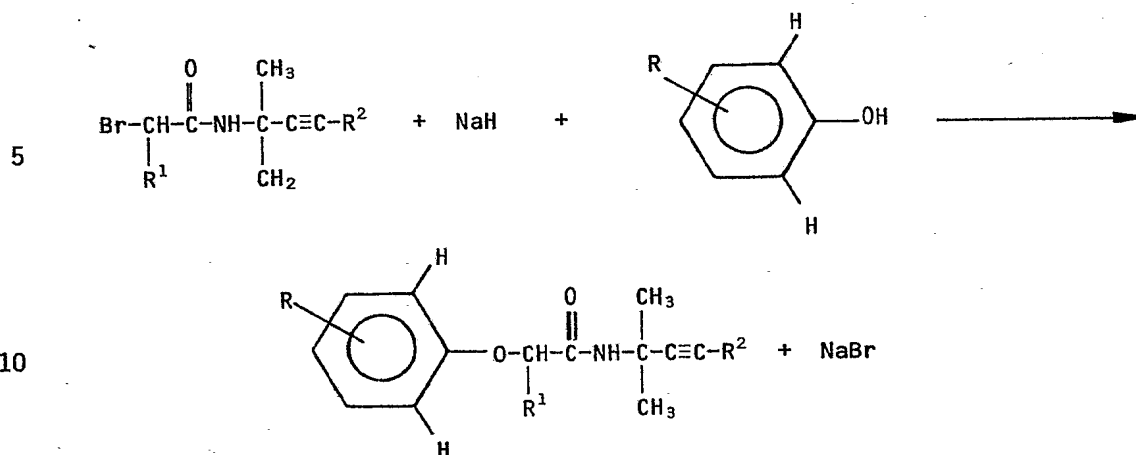
30 Selon un autre mode de réalisation, la réaction précédemment citée peut être remplacée par la réaction suivante:

• Réaction No.1':



Cette étape est semblable à celle de la Réaction No. 3 précédemment décrite.

• Réaction No. 2':



15 Sous atmosphère inerte, on ajoute une proportion molaire de phénol dans un solvant convenable à un léger excès molaire d'hydruure de sodium en suspension dans un solvant. Un léger excès molaire de l'amide, également dilué dans le solvant, est alors ajouté à ce mélange. Après réaction, le mélange est filtré et l'on sépare du filtrat le phénoxy-alkylamide.

20 La préparation des composés selon la présente invention est illustrée par les exemples suivants:

EXEMPLE 1

• N(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(3,5-diméthylphénoxy)-butyramide

25 Dans un ballon de 5ℓ, on introduit 244,4g (2,0 moles) de 3,5-diméthylphénol et 400g (2,4 moles) d'acide 2-bromobutyrique.

Le mélange est alors agité et on lui ajoute lentement, sous refroidissement, 400g (5,0 moles) d'une solution d'hydroxyde de sodium à 50%, de sorte que la température reste inférieure à 50°C. Le mélange est alors chauffé à 115°C durant 30 mn, puis on lui ajoute 500 ml d'eau, 500 ml de perchloréthylène, et 400 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est alors chauffé à 85°C, puis on en sépare les différentes phases.

L'acide 2-(3,5-diméthylphénoxy) butyrique se sépare par refroidissement.

On en obtient 370g (88,8% par rapport au rendement théorique), présentant un point de fusion de l'ordre de 113 à 116°C.

Un mélange de 849g (4,1 moles) d'acide 2-(3,5-diméthylphénoxy)-butyrique, de 1075 ml de toluène, et de 8 ml de diméthylformamide est chauffé à 60°C dans un ballon de 5l pourvu d'une conduite d'entrée de gaz, d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condenseur à glace carbonique. On fait alors passer  
5 dans la solution, à 60-70°C, environ 472g (4,8 moles) de phosgène. Le mélange est ensuite chauffé à 60-70°C pendant 30 mn. Le condenseur à glace carbonique est alors remplacé par un condenseur refroidi à l'eau, et la solution subit une purge à l'aide d'un courant d'azote afin d'éliminer l'excès de phosgène et d'acide chlorhydrique. Après 2h, la purge est interrompue et la solution  
10 subit une évaporation sous vide.

On obtient ainsi 931g (101% par rapport au rendement théorique) de chlorure de 2-(3,5-diméthylphénoxy) - butyryle dont  $n_D^{30} = 1,5050$ .

1000 ml d'ammoniac liquide sont condensés dans un ballon de 2l pourvu d'un condenseur à glace carbonique, d'un thermomètre et d'un agitateur à  
15 pales en verre. Environ 1g de sodium est alors ajouté à cette masse maintenue sous agitation; on obtient ainsi une solution bleue. Ensuite, 0,3g de nitrate ferrique nonahydraté est versé dans ce mélange de façon à ce que la solution présente une couleur brune claire. On ajoute alors, par petites quantités, du sodium, jusqu'à ce que 23,0g (1,0 mole) aient été ajoutés.

20 On ajoute alors, goutte à goutte, à la solution ainsi obtenue, en une période d'environ 1h, une solution de 83,1g (1,0 mole) de diméthylpropargyl amine dans 100 ml d'éther. On ajoute ensuite 100 ml d'éther supplémentaire, et 106g (1,1 mole) de bromure de méthyle sont alors passés dans le mélange, en environ 90 mn, par l'intermédiaire de la conduite d'entrée de gaz citée  
25 ci-dessus, dont l'extrémité se trouve en dessous de la surface du liquide. On ajoute ensuite 300 ml d'éther supplémentaire et, après 30 mn, remplace ce condenseur à glace carbonique par une colonne remplie d'hélices de verre et on laisse l'ammoniac s'évaporer.

Le résidu de solide et de liquide est extrait à l'aide de deux portions  
30 de 100 ml d'éther. Les extraits étherés sont combinés et filtrés, et le filtrat est distillé sous pression atmosphérique à une température de cuve de l'ordre de 71°C. Le résidu est alors distillé sous vide.

On obtient ainsi 32g de 4-méthyl-4-amino-2-pentyne liquide, dont le point d'ébullition est de 75 à 79°C (sous 200 mm de mercure), et dont l'indice  
35  $n_D^{30} = 1,4376$ .

A un mélange de 102g de 4-méthyl-4-amino-2-pentyne (1,1 mole), de 80g de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50% (1,0 mole), de 250 ml d'eau et de 1200 ml de toluène, on ajoute 227g (1,0 mole) de chlorure 2-(3,5-diméthylphénoxy)-butyrylique, à 25-35°C, sous agitation rapide.

Après 30 mn, le mélange est lavé successivement à l'aide de portions de 250 ml d'eau, d'HCl à 10% et de solution de carbonate de sodium à 5%, puis à nouveau à l'aide d'eau. La solution toluénique est alors séchée sur sulfate de magnésium et évaporée.

- 5 On obtient ainsi un solide (281g), dont le point de fusion est de l'ordre de 68 à 71°C, que l'on peut identifier par résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrographies de masse et infrarouge, ce qui permet de constater qu'il consiste en N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(3,5-diméthylphénoxy)-butyramide.

#### EXEMPLE 2

- 10 • N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(3,5-dichlorophénoxy)-butyramide

La méthode de l'Exemple 1 est mise en oeuvre dans les conditions suivantes:

L'acide est obtenu à partir de 400g (2,5 moles) de 3,5-dichlorophénol, 501g (3,0 moles) d'acide bromobutyrique, et 513g (6,4 moles) d'une solution aqueuse de NaOH à 50%.

- 15 On obtient ainsi 498g de cet acide, dont le point de fusion est de l'ordre de 104-110°C (80% par rapport au rendement théorique).

Le chlorure d'acide est obtenu à partir de 498g (2,0 moles) de cet acide, 218g (2,2 moles) de phosgène, 8 ml de diméthylformamide, et 300 ml de toluène. On obtient ainsi 550g d'un liquide jaune.

- 20 Le butyramide est obtenu à partir de 268g (1,0 mole) du chlorure d'acide, de 102g (1,1 mole) de 4-méthyl-4-amino-2-pentyne, de 80g (1,0 mole) d'une solution aqueuse de NaOH à 50%, de 250 ml d'eau, et de 1200 ml de toluène. On obtient ainsi 283g (86% par rapport au rendement théorique) d'un solide, dont le point de fusion est de l'ordre de 99 à 103°C, que l'on peut identifier
- 25 par analyse infrarouge, spectrographie de masse et RMN, ce qui permet de constater qu'il consiste en N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(3,5-dichlorophénoxy)-butyramide.

#### EXEMPLE 3

- 30 • N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(m-trifluorométhylphénoxy)-butyramide

La méthode décrite dans l'Exemple 1 est mise en oeuvre dans les conditions suivantes:

L'acide est obtenu à partir de 50g (0,3 mole) d' $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-crésol, 60g (0,4 mole) d'acide 2-bromobutyrique, et 62g (0,77 mole) d'une solution aqueuse de NaOH à 50%. L'acide est lavé à l'aide de 80 ml d'eau, 80 ml de perchloréthylène et 65 ml d'acide chlorhydrique concentré. L'évaporation de la solution de perchloréthylène conduit à l'obtention de 72g de cet acide (93% par rapport au rendement théorique), dont le point de fusion est de l'ordre de 56 à 64°C.

Le chlorure d'acide est obtenu à partir de 60g (0,2 mole) d'acide, 33g de phosgène (0,3 mole), 2 ml de diméthylformamide et 100 ml de toluène. Le rendement est de 61g (99% par rapport au rendement théorique).

Le butyramide est obtenu à partir de 2,9g (0,03 mole) de 4-méthyl-4-amino-  
5 2-pentyne, 3,0g (0,03 mole) de triéthylamine, et 8,0g (0,03 mole) du chlorure d'acide dans 100 ml de chlorure de méthylène. Le produit formé est lavé à l'aide de 100 ml d'eau, 100 ml d'acide chlorhydrique dilué, 100 ml d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 5%, et 100 ml d'eau.

La séparation du solvant par évaporation conduit à l'obtention de 3,4g d'un  
10 solide, dont le point de fusion est de l'ordre de 65 à 67°C, que l'on peut identifier par résonance magnétique nucléaire (RMN), ce qui permet de constater qu'il consiste en N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(m-trifluorométhylphénoxy)-butyramide.

#### EXEMPLE 4

15

##### • N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(m-chlorophénoxy)-butyramide

La méthode décrite dans l'Exemple 1 est mise en oeuvre dans les conditions suivantes:

Le chlorure d'acide est obtenu à partir de 100g (0,8 mole) de m-chlorophénol,  
20 157g (0,9 mole) d'acide 2-bromobutyrique, et 160g (2,0 moles) d'une solution aqueuse de NaOH à 50%. L'acide est lavé à l'aide de 195 ml d'eau et de 195 ml de perchloréthylène, puis de 156 ml d'acide chlorhydrique concentré.

L'acide que l'on sépare de la solution perchloréthylénique par refroidissement  
25 consiste en 90,2g (54% par rapport au rendement théorique) d'un solide, dont le point de fusion est de l'ordre de 69 à 70°C.

Le chlorure d'acide est obtenu à partir de 90g (0,04 mole) d'acide, 50g (0,5 mole) de phosgène, 2 ml de diméthylformamide, et 100 ml de toluène. On obtient ainsi 93g d'un liquide.

Le butyramide est obtenu à partir de 7,3g (0,03 mole) de ce chlorure d'acide,  
30 2,9g (0,03 mole) de 4-méthyl-4-amino-2-pentyne, 3,0g (0,03 mole) de triéthylamine et 100 ml de chlorure de méthylène.

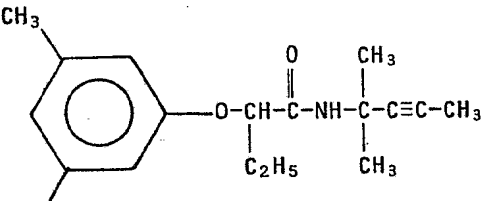
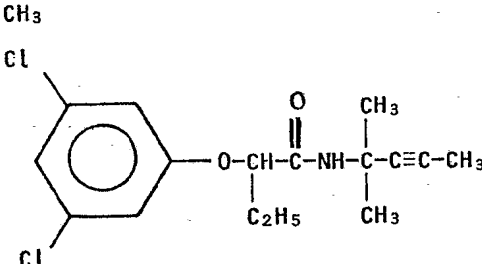
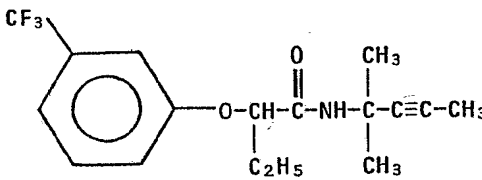
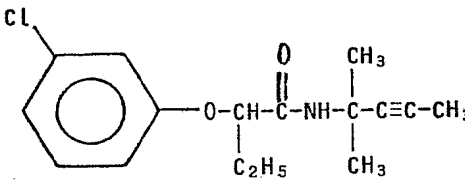
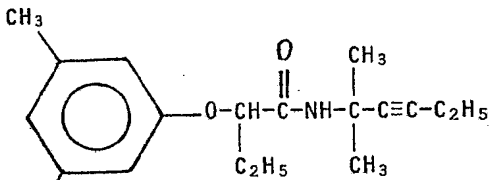
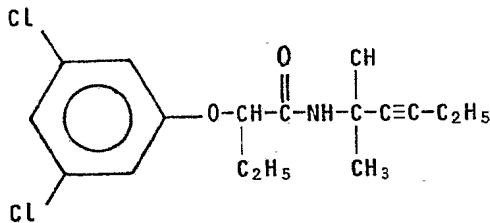
On obtient ainsi 8,1g d'un liquide, dont  $n_D^{30} = 1,5233$ , que l'on peut identifier par résonance magnétique nucléaire (RMN), ce qui permet de constater qu'il  
consiste en N-(1,1-diméthyl-2-butynyl)-2-(m-chlorophénoxy)-butyramide.

35

Dans la présente description, on entend par les symboles suivants:

g	=	grammes
mg	=	milligrammes
ml	=	millilitres
$n_D^{30}$	=	indice de réfraction par rapport à la ligne D du sodium à 30°C
40 RMN	=	résonance magnétique nucléaire.



Exemple	COMPOSE	Point de fusion ou Indice de réfraction
5  10  15  20  25  30  35  40	<p>1</p>  <p>2</p>  <p>3</p>  <p>4</p>  <p>5</p>  <p>6</p> 	<p>68 à 71°C</p> <p>99 à 193°C</p> <p>65 à 67°C</p> <p><math>n_D^{30} = 1,5233</math></p> <p>94 à 96°C</p> <p>112,5 à 115°C</p>

Dans le Tableau I précédent, sont données les formules des produits obtenus dans les quatre Exemples ci-avant; on a également présenté deux autres formules de composés qui sont préparés d'une façon similaire à celle qui est décrite ci-dessus à partir des matériaux convenables. †

- 5 Les composés donnés dans le présent Tableau ont été mentionnés à titre représentatif des nombreux composés tombant sous le coup de la formule (I) ci-dessus.

→ Test de sélection herbicide

- 10 Ainsi qu'il a été mentionné ci-dessus, les composés décrits dans la présente description, produits de la façon décrite, sont des composés phytotoxiques d'un grand intérêt et d'une grande valeur pour le contrôle du développement d'un grand nombre d'espèces de plantes.

Les composés selon la présente invention sont testés pour ce qui concerne leur activité herbicide selon la méthode suivante:

- 15 • *Essai herbicide systématique en pré-émergence*

A l'aide d'une balance analytique, on pèse 20 mg du composé testé sur un morceau de papier cristal à peser. On place ce composé avec le papier dans un flacon à col large de 30 ml, et on ajoute 3 ml d'acétone renfermant 1% de Tween 20® (polyoxyéthylène sorbitan monolaurate) pour dissoudre le composé.

- 20 Si le composé est insoluble dans l'acétone, on le remplace par un autre solvant tel que eau, alcool ou diméthylformamide (DMF). Si on utilise le DMF, on n'emploie que 0,5 ml, ou même moins, pour dissoudre le composé et on ajoute un autre solvant pour amener le volume à 3 ml. On pulvérise uniformément les 3 ml de solution sur la terre contenue dans un petit bac de fibre un jour  
25 après avoir planté les graines de plantes dans le sol. Pour effectuer la pulvérisation, on emploie un atomiseur DeVilbiss No. 152, fonctionnant à l'air comprimé sous 0,35 kg/cm<sup>2</sup>. Le taux d'application est de 9 kg/ha et le volume pulvérisé est de 1600 l/ha.

- 30 La veille du traitement, on remplit des bacs de fibre, ayant 18 cm de long, 13 cm de large et 7 cm de profondeur environ, de sable gras argileux, sur une hauteur de 5 cm. On plante les graines de sept espèces différentes de plantes sur sept rangs, à raison de un rang par espèce, sur toute la largeur du bac. On recouvre les graines de terre de façon qu'elles soient à une profondeur de 1,25 cm environ. On utilise les plantes suivantes:

- 35 ~ *Digitaria sanguinalis*,  
~ *Setaria glauca*,  
~ *Amaranthus retroflexus*,  
~ *Brassica juncea*,  
~ *Rumex crispus*,  
40 ~ *Echinochloa crusgalli*, et  
~ *Avena sativa*.

On effectue un ensemencement abondant de façon à obtenir 20 à 50 pousses par rang après émergence, selon la taille des plantes.

Après traitement, on place les bacs dans une serre à une température de 26 à 30°C, et on les arrose. On évalue le degré de destruction ou de dégradation deux semaines après le traitement, par comparaison avec les plantes-témoins non-traitées du même âge. On confère une note pour ce qui concerne le taux de destruction, note comprise entre 0 et 100%, la note 0% indiquant une attaque nulle et la note 100% la destruction complète.

10 • *Essai herbicide systématique en post-émergence*

On plante des graines de six espèces végétales, à savoir:

~ *Digitaria sanguinalis*,

~ *Echinochloa crusgalli*,

~ *Avena sativa*,

~ *Brassica juncea*,

~ *Rumex crispus*, et

~ *Phaseolus vulgaris*,

dans les mêmes bacs de fibre que ci-dessus pour les essais en pré-émergence.

On place ces bacs dans une serre à une température de l'ordre de 26 à 30°C,

en les arrosant chaque jour. Environ 10 à 14 jours après leur plantation, lorsque les feuilles primaires des plants de *Phaseolus vulgaris* sont presque entièrement développées et que les premières feuilles trifoliées commencent juste à ce former, on pulvérise les composés sur les plantes. Pour préparer la solution de pulvérisation, on pèse 20 mg du composé à tester, que l'on dissout dans 5 ml d'acétone renfermant 1% de Tween 20®, et on ajoute 5 ml d'eau. On pulvérise la solution sur le feuillage à l'aide d'un atomiseur DeVilbiss No. 152 fonctionnant à l'air comprimé sous 0,35 kg/cm<sup>2</sup>. La concentration de la solution pulvérisée est de 0,2%, et le taux d'application est de 9 kg/ha; le volume d'application est de 5300 l/ha. On évalue le taux de dégradation 14 jours après le traitement.

Le barème d'évaluation est identique à celui utilisé pour le test en pré-émergence mentionné ci-dessus.

Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le Tableau II, ci-après.

- TABLEAU II -

Composé No.	Taux d'application* pour un taux d'application de 9 kg/ha	
	<i>Pré-émergence</i>	<i>Post-émergence</i>
1	99	66
2	99	84
3	91	83
4	99	77
5	88	61
6	93	64
* Moyenne pour les sept espèces végétales des essais en pré-émergence et des six espèces végétales des essais en post-émergence —		

Les composés selon la présente invention sont utilisés en tant qu'herbicides pour le contrôle de la croissance des plantes et sont appliqués en post-émergence ou en pré-émergence au lieu dont on désire assurer le contrôle. Ces composés sont en général sous forme de formulations convenant aux applications envisagées. Généralement, de telles formulations contiennent, outre le composé actif, des additifs, véhicules ou supports inertes ou éventuellement actifs. Des exemples de tels ingrédients ou supports sont l'eau, les solvants organiques, les supports de poudres, les supports granulaires, les agents tensio-actifs, l'huile et l'eau, les émulsions huile dans l'eau, les agents d'humification, les agents de dispersion, et les agents émulsifiants. En général, on met les formulations herbicides sous la forme de poudres, poudres mouillables, granules, solutions, ou concentrés émulsifiables.

Les poudres sont des compositions pulvéolentes mobiles, constituées de composés herbicides imprégnant un support particulaire. Les dimensions particulières du support sont en général de l'ordre de 30 à 50 microns. En tant qu'exemples de supports convenables, on peut citer le talc, la bentonite, la terre de diatomée et la pyrophyllite. On peut, le cas échéant, ajouter des agents anti-mottage ou anti-statiques. La composition peut renfermer en général jusqu'à 50% de composé actif.

Les poudres mouillables sont des compositions finement divisées, constituées d'un support particulaire imprégné de composé herbicide et comportant un ou plusieurs agents tensio-actifs.

L'agent tensio-actif favorise la dispersion de la poudre dans un milieu aqueux

5 pour former des suspensions stables nébulisables. On peut utiliser un grand nombre d'agents tensio-actifs, tels que, par exemple, les alcools gras à longue chaîne et les sels alcalins d'alcools gras sulfatés, les sels des acides sulfoniques, les esters d'acides gras à longue chaîne, et les poly-alcools dont les fonctions alcool sont libres, ainsi que les polyéthylènes  
10 glycols-oméga substitués à chaîne relativement longue.

On peut trouver une énumération d'agents tensio-actifs utilisables en agriculture dans l'ouvrage "*Pesticide Formulations*", de Wade Van Valkenburg, Marcel Dekker, Inc., New-York, 1973, pages 79/84.

Les granules sont constitués de composé actif imprégnant un support inerte  
15 particulaire, formé de particules de l'ordre de 1 à 2 mm de diamètre. On peut préparer les granules par pulvérisation des composés actifs en solution dans un solvant volatil sur le support granulaire. En tant que supports convenant à la préparation des granules, on peut citer l'argile, la vermiculite, la sciure de bois, le charbon granulaire, et similaires.

20 Les composés herbicides peuvent également être appliqués à la terre sous la forme d'une solution dans un solvant approprié. En tant que solvants fréquemment employés pour préparer des formulations herbicides, on peut citer le kérosène, le fuel, les xylènes, les fractions de pétrole dont le point d'ébullition est supérieur à celui des xylènes, les fractions de pétrole  
25 aromatique riches en naphtalènes méthylés.

Les concentrés émulsifiables sont des solutions huileuses de composés herbicides renfermant un agent émulsifiant. Avant l'emploi, on dilue le concentré dans l'eau pour former une émulsion de gouttelettes en suspension. Les émulsifiants employés sont en général des mélanges d'agents tensio-actifs  
30 anioniques et non-ioniques. On peut incorporer dans ces concentrés émulsifiables des additifs tels que des agents de dispersion ou des épaississeurs.

Les formulations décrites ci-dessus, contenant des quantités efficaces du point de vue herbicide ou phytotoxique des composés qui y sont mentionnés, sont appliquées au lieu dont on désire effectuer le contrôle de façon clas-  
35 sique. Ces lieux peuvent consister en le sol, les graines, les semis et les plantes. Ainsi, les compositions pulvérulentes et liquides peuvent être appliquées aux plantes à l'aide d'un appareil de pulvérisation de poudres, de bombes, de pulvérisateurs ou de vaporisateurs.

Ces compositions peuvent également être pulvérisées depuis un avion sous forme de poudres ou sous forme de liquides, car elles sont efficaces en doses extrêmement faibles.

Pour modifier ou contrôler la croissance des graines en germination ou des semis émergents, à titre d'exemple typique, les compositions liquides et poudres peuvent être appliquées à la terre selon des méthodes classiques ou également être injectées dans le sol à une profondeur d'au moins 1,27 cm en dessous de la surface du sol. Il n'est pas nécessaire que les compositions phytotoxiques soient mélangées aux particules de terre, car ces compositions peuvent également être aisément appliquées par pulvérisation ou arrosage de la surface du sol.

Les compositions phytotoxiques selon la présente invention peuvent être en outre appliquées par l'intermédiaire de l'eau d'irrigation apportée aux terres traitées. Cette méthode d'application permet la pénétration des compositions dans le sol car l'eau y est absorbée. Les compositions pulvérulentes, les compositions granulaires ou les formulations liquides appliquées à la surface du sol peuvent être distribuées sur la surface du sol par des moyens convenables, tels que mélanges ou autres méthodes généralement utilisées dans l'agriculture, par exemple, hersage, disquage et autres procédés.

Les compositions phytotoxiques selon la présente invention peuvent également contenir d'autres additifs, par exemple, des engrais, pesticides, et similaires, utilisés en tant qu'adjuvants ou en combinaison avec n'importe lequel des adjuvants précités.

Les composés phytotoxiques autres, également utiles en combinaison avec le composé précité sont, par exemple:

- les acides 2,4-dichlorophénoxyacétiques,
- l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique, et
- l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique,

ainsi que leurs sels, esters et amides;

des dérivés de triazine, tels que:

- la 2,4-bis-(3-méthoxy-propylamino)-6-méthyl-thio-s-triazine,
- la 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-triazine, et
- la 2-éthyl-amino-4-isopropylamino-6-méthylmercapto-s-triazine;

des dérivés d'urée, tels que:

- la 3-(3,4-di-chlorophényl)-1,1-diméthyl urée;

des acétamides, tels que:

- le N,N-di-allyl- $\alpha$ -chloracétamide,
- la N-( $\alpha$ -chloracétyl) hexaméthylèneimine, et
- le N,N-diéthyl- $\alpha$ -bromoacétamide, et similaires;

des acides benzoïques, tels que:

- l'acide 3-amino-2,5-dichlorobenzoïque;

des thiocarbamates, tels que:

- le S-éthyl-dipropylthiocarbamate,

- 5     • le S-éthyl hexahydro-1H-azépine-1-carbothioate, et similaires.

Des engrais susceptibles d'être utilisés en combinaison avec les ingrédients actifs selon la présente invention comprennent le nitrate d'ammonium, l'urée et les superphosphates. D'autres additifs utiles susceptibles d'être utilisés en combinaison avec les ingrédients précités sont ceux dans lesquels les or-  
10    ganismes végétaux peuvent prendre racine et se développer, tels que le compost, le fumier, l'humus, le sable, et similaires.

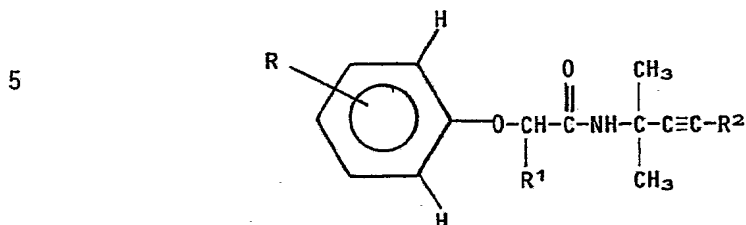
La quantité de composé conforme à la présente invention qui constitue une quantité efficace du point de vue herbicide ou phytotoxique dépend de la nature des graines ou plantes à contrôler. Le taux d'application de l'ingrédient  
15    actif varie entre 11,2g et 56,6 kg/ha, la quantité réelle employée dépendant des moyens financiers dont on dispose et des résultats recherchés.

Bien entendu, l'homme de l'art déterminera aisément la concentration efficace de composés selon la présente invention qui convient au mode d'administration choisi. Ainsi, notamment, si certains composés présentent une activité herbi-  
20    cide inférieure, la proportion qu'il faudra appliquer sera supérieure pour obtenir le même taux de contrôle que dans le cas où l'on emploie des composés plus actifs.

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nom-  
25    breuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

## REVENDICATIONS

1.- A titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule:



10 dans laquelle:

R est un groupe trifluorométhyle, diméthyle, chloro ou dichloro,  
 R¹ est un radical méthyle ou éthyle, et  
 R² est un radical méthyle ou éthyle.

2.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

15 R est un radical 3,5-diméthyl,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical méthyle.

3.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

20 R est un groupe 3,5-dichloro,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical méthyle.

4.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

25 R est un radical 3-trifluorométhyle,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical méthyle.

5.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

R est un groupe 3-chloro,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical méthyle.

6.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

30 R est un radical 3,5-diméthyl,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical éthyle.

7.- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

35 R est un groupe 3,5-dichloro,  
 R¹ est un radical éthyle, et  
 R² est un radical éthyle.



8.- Composition active du point de vue herbicide, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace du point de vue herbicide d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, en association avec un support diluant ou véhicule inerte.

5 9.- Procédé pour le contrôle de la croissance de différentes espèces de mauvaises herbes, caractérisé en ce qu'on applique au terrain de développement des espèces de mauvaises herbes dont on veut effectuer le contrôle de la croissance, à cette végétation ou à leur habitat, une quantité efficace d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

10 10.- Procédé pour le contrôle de la croissance de différentes espèces de mauvaises herbes, caractérisé en ce qu'on applique au terrain de développement des espèces de mauvaises herbes dont on veut effectuer le contrôle de la croissance, à cette végétation ou à leur habitat, une quantité efficace d'une composition selon la revendication 8.